

ACADEMIE DE POITIERS
XXXIEMES OLYMPIADES REGIONALES DE LA CHIMIE

Épreuve écrite du concours régional du Mercredi 27 Janvier 2016

Durée 2h : 14h-16h

Thème : Chimie et Energie

AVERTISSEMENT :

Le sujet comporte deux parties complètement indépendantes en lien avec les travaux pratiques que vous avez réalisés durant la préparation.

Partie 1 chimie minérale : De la bauxite à la production d'aluminium

Partie 2 chimie organique : Etude d'un biopolymère, le PLA ou acide polylactique

Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.

CALENDRIER :

*Les 20 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers de 14h à 17h le **Mercredi 10 février 2016**. Les 6 premiers passeront ensuite une épreuve d'entretien à l'IUT un **Mercredi début mars 2016** (convocation par mail). Le lauréat régional ira représenter notre région au concours national à Paris les 30, 31 mars et le 1 Avril 2016.*

Partie 1 : De la bauxite à la production d'aluminium

A Extraction de l'alumine, matériau de base de l'aluminium

La bauxite, minéral qui contient principalement de l'alumine (de formule brute $Al_2O_{3(s)}$) est d'abord pulvérisée puis mélangée dans des autoclaves à une solution de soude qui permet de dissoudre l'alumine, tandis que les impuretés demeurées à l'état solide sont éliminées par lavage et filtration.

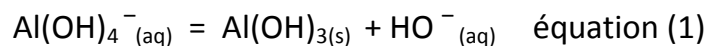
La solution restante est refroidie et on diminue son pH. On constate alors l'apparition d'un précipité d'alumine tri-hydratée de formule écrite de manière simplifiée $Al(OH)_{3(s)}$.

Ce précipité est porté à environ $1000^\circ C$ dans des fours. Il reste alors de l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ pure, sous forme de poudre blanche.

D'après <http://www.aac.aluminium.qc.ca>

Données:

- Après la dissolution de l'alumine, la solution étant "très" basique, l'élément aluminium se retrouve sous la forme d'ions aluminate $Al(OH)_4^-$ (aq)
- Quand la solution est moins basique, il apparaît un précipité. L'état d'équilibre correspondant peut être modélisé par l'équation suivante :



La constante d'équilibre à $25^\circ C$ de cette équation est: $K = 1,0 \cdot 10^{-1}$

- La solubilité de l'alumine tri-hydratée $Al(OH)_{3(s)}$ diminue lorsque la température diminue.
- Le produit ionique de l'eau K_e à $25^\circ C$ vaut $1,0 \cdot 10^{-14}$.

A.1. Comprendre le procédé industriel

On se propose d'illustrer cette étape du procédé industriel en classe. On considère une solution limpide contenant des ions aluminates $Al(OH)_4^-$ de concentration molaire apportée $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, en milieu "très" basique. On se place à $25^\circ C$. On ajoute ensuite progressivement une solution concentrée d'acide et on constate l'apparition d'un précipité.

A.1.1. Écrire l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation (1).

A.1.2. En déduire, en fonction de cette constante d'équilibre K et de la concentration molaire effective des ions aluminates $[Al(OH)_4^-]_{eq}$, **l'expression** de la concentration molaire effective en ions hydroxyde $[HO^-]_{eq}$ lorsque le précipité d'alumine trihydratée $Al(OH)_{3(s)}$ apparaît.

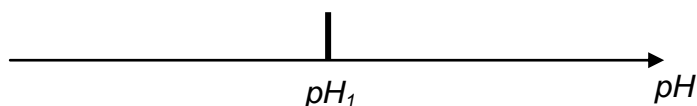
A.1.3. Lors de l'ajout d'acide, on admet que, jusqu'à l'apparition du précipité, la concentration molaire effective des ions aluminates $[Al(OH)_4^-]_{eq}$ est restée égale à c (on négligera la variation de volume due à l'ajout d'acide).

Calculer la valeur de la concentration molaire effective des ions hydroxydes lorsque le précipité de $Al(OH)_{3(s)}$ apparaît.

A.1.4. En déduire la valeur du pH de cette solution, notée pH_1 .

A.1.5. Reproduire et compléter le diagramme suivant (figure 1) en indiquant les domaines d'existence de $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ et de Al(OH)_4^- .

figure 1



A.2. Application au procédé industriel

A.2.1. En utilisant le résultat de cette dernière question, justifier l'intérêt de la diminution du pH de la solution basique mise en œuvre dans l'industrie.

A.2.2. On accompagne la dilution d'une diminution de température.

Quel est l'intérêt de ce refroidissement ?

B. La transformation de l'alumine en aluminium

L'aluminium est tiré de l'alumine par une réduction électrolytique qui s'effectue dans des cuves que traverse un courant continu de grande intensité (de l'ordre de 10^5 A sous une tension d'environ 4 V).

Les cuves sont revêtues de blocs de carbone qui forment la cathode.

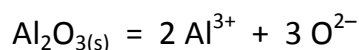
Ces cuves contiennent un électrolyte en fusion qui dissout l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ qui y est apportée. Les anodes, constituées de carbone très pur, plongent dans l'électrolyte.

Par électrolyse, à une température d'environ 950°C , l'alumine est transformée en aluminium et en dioxygène.

L'aluminium liquide se dépose au fond de la cuve, où il est récupéré puis solidifié après refroidissement.

Données:

- La réaction de dissolution de l'alumine peut-être modélisée par l'équation chimique suivante:



- On admet que, dans cette phase, l'électrolyte, **non aqueux**, est constitué des ions suivants Al^{3+} et O^{2-} .

- Couples mis en jeu lors de l'électrolyse: $\text{Al}^{3+} / \text{Al}_{(s)}$; $\text{O}_2(g) / \text{O}^{2-}$

- La réaction d'électrolyse de l'alumine s'écrit: $4 \text{Al}^{3+} + 6 \text{O}^{2-} = 3 \text{O}_2(g) + 4 \text{Al}_{(s)}$

- Définition de l'intensité I : $I = \frac{Q}{\Delta t}$ où Q est la quantité d'électricité qui transite dans l'électrolyte durant la durée Δt .

Élément	Al	O	H
Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	27,0	16,0	1,00

Donnée : un Faraday correspond au produit $N_A e = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ avec N_A la constante d'Avogadro et e la charge élémentaire.

B.1. D'après le texte, quelle est l'action de l'électrolyte sur l'alumine introduite ?

B.2. Faire un schéma simplifié du circuit électrique montrant la cuve, la position et le nom des électrodes, l'électrolyte, le générateur, en précisant la polarité de ses bornes. En déduire l'électrode où se forme l'aluminium.

B.3. Durée de fonctionnement de l'électrolyseur.

On cherche la durée nécessaire Δt pour préparer, par électrolyse, une masse m d'aluminium, l'intensité du courant I étant constante.

B.3.1. Compléter sur la feuille réponse le tableau d'avancement fourni en modèle sur le document 1 ci-après. En déduire l'expression littérale de la quantité d'électrons nécessaire à la production de la masse m d'aluminium.

B.3.2. Donner l'expression littérale de la quantité d'électricité (ou charge) Q consommée par l'électrolyseur jusqu'à son état final.

B.3.3. La masse m d'aluminium fabriquée est $m = 1,62$ tonnes et l'intensité du courant I de $1,0 \cdot 10^5 \text{ A}$.

B.3.3.1. Calculer l'avancement final x_f de l'électrolyse.

B.3.3.2. En déduire la durée Δt en heures de l'électrolyse, puis donner son ordre de grandeur.

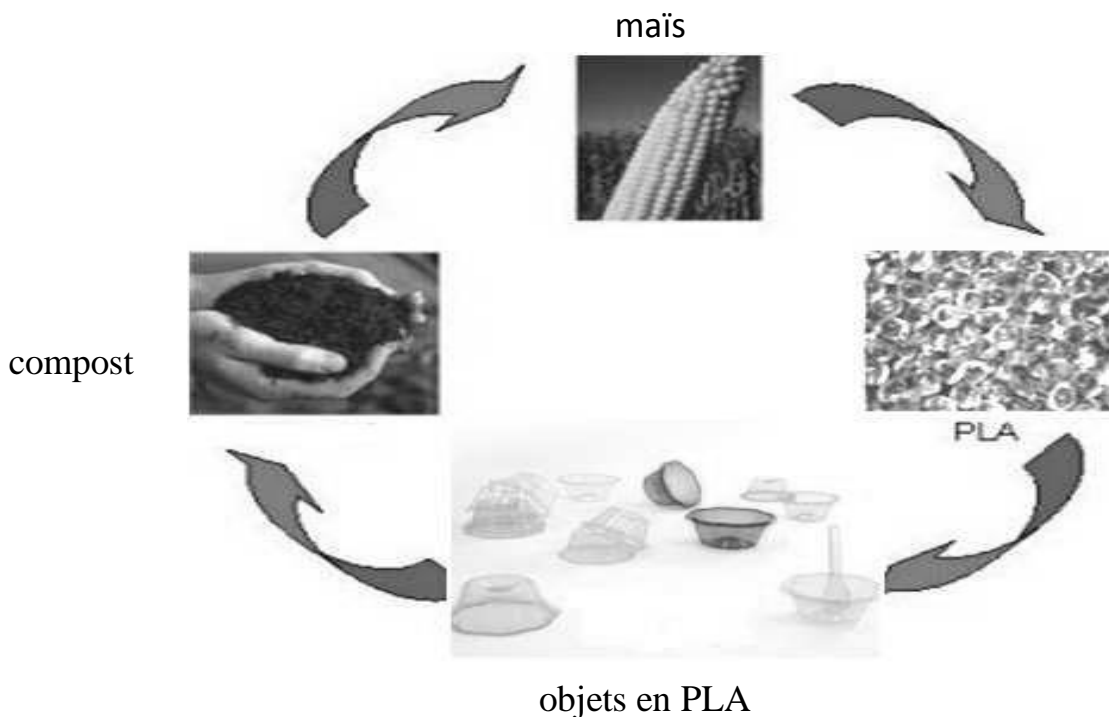
Document 1

	Avance- ment	$4 Al^{3+} + 6 O^{2-} = 3 O_{2(g)} + 4 Al_{(s)}$				Quantité (en mol) d'électrons échangés
État initial	0			0	0	0
État en cours de transformation	x					
État final	x_f					

Partie 2 : Etude d'un biopolymère, le PLA ou acide polylactique

L'acide polylactique (PLA) est un polymère entièrement biodégradable utilisé pour les emballages dans l'alimentation et plus récemment pour remplacer les sacs en plastiques jusqu'ici distribués dans les commerces. Il est également utilisé dans le domaine médical, comme en chirurgie, où les sutures sont réalisées avec des polymères biodégradables qui sont décomposés facilement par réaction avec l'eau.

Le PLA est synthétisé à partir des sucres extraits du maïs ou de la canne à sucre, ce qui en fait la première alternative naturelle au polyéthylène. Après hydrolyse de l'amidon extrait du maïs ou du saccharose extrait de la canne à sucre, une fermentation bactérienne conduit à l'acide lactique. Ce dernier est dimérisé en lactide cyclique, qui conduit, enfin, par polymérisation à l'acide polylactique.



C. De l'amidon à l'acide polylactique

C.1. L'amidon extrait du maïs subit une hydrolyse qui peut être réalisée en chauffant l'amidon en présence d'acide chlorhydrique concentré.

C.1.1. Le maïs peut être remplacé par d'autres sources d'amidon : en citer deux.

C.1.2. Qu'est-ce que l'amidon ?

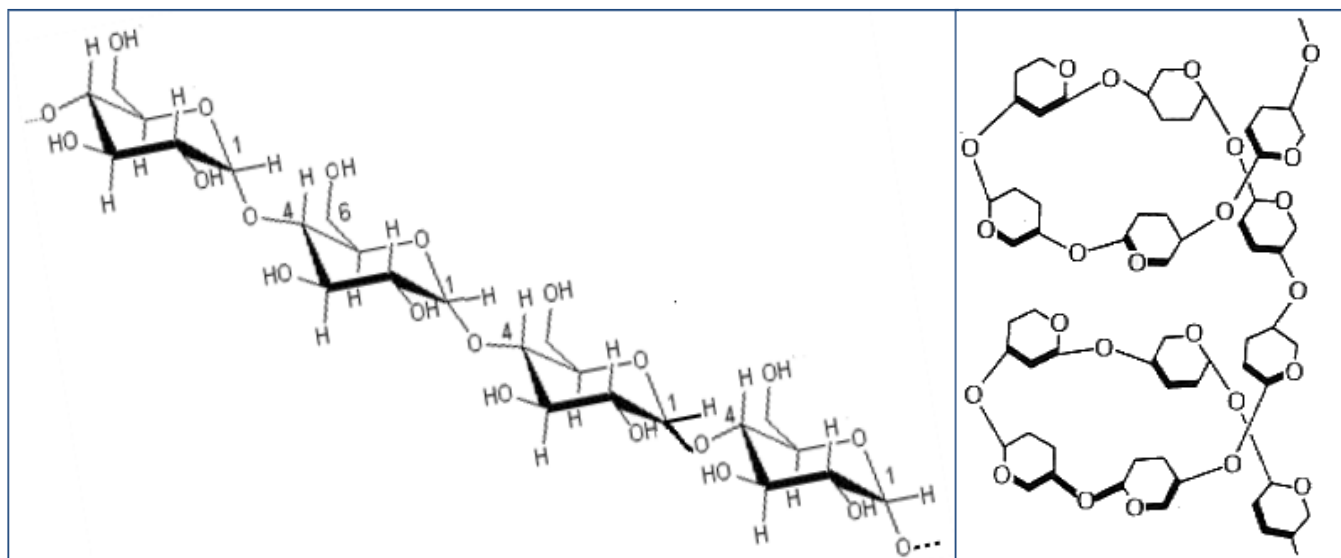
C.1.3. Quel est son rôle dans la plante ?

C.1.4. Quel est le test qui le met en évidence ?

C.1.5. Quel est le produit de l'hydrolyse de l'amidon ? Donner sa formule brute et indiquer à quelle grande famille il appartient.

C.1.6. Dans la formation d'un film plastique à partir de l'amidon, quels sont les rôles du glycérol et de l'acide chlorhydrique ? Nommer le monomère et le polymère.

C.2. Un fragment de structure de l'amidon est représenté sur le document 1. Sur le document 2, on remarque en particulier que l'amidon a une structure hélicoïdale et non linéaire.



doc. 1

doc. 2

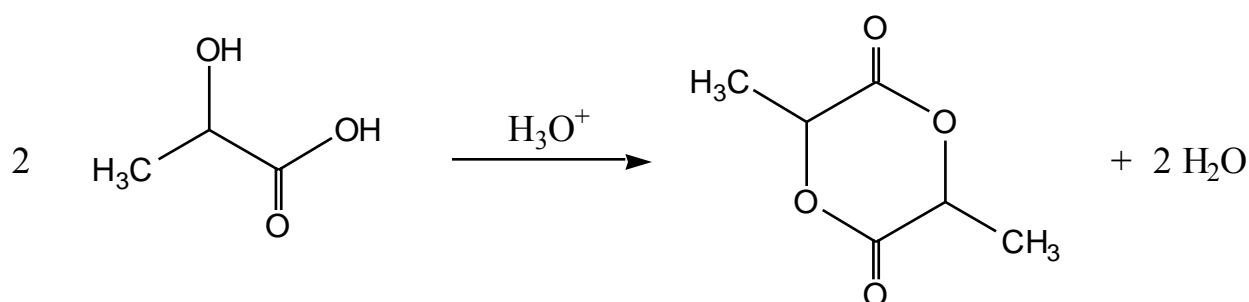
doc.1 Représentation linéaire d'un fragment d'amidon

doc.2 Représentation hélicoïdale d'un fragment d'amidon

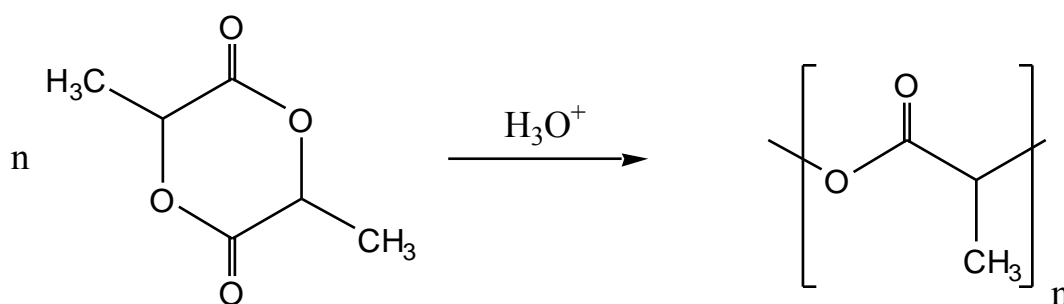
C.2.1. Quel type d'interaction peut-il se développer entre les fragments hélicoïdaux de l'amidon ? A quel groupement fonctionnel est-elle due ?

C.2.2. Quelle autre macromolécule naturelle présente-t-elle ce type de structure hélicoïdale ?

C.3. Le produit de l'hydrolyse de l'amidon subit ensuite une fermentation bactérienne pour conduire à la formation de l'acide lactique ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$). Puis, en milieu acide, deux molécules d'acide lactique réagissent l'une sur l'autre pour former un lactide cyclique selon l'équation ci-dessous. De quelle réaction s'agit-il ? Préciser la nouvelle fonction créée.



C.4. Le lactide cyclique est ensuite impliqué dans la réaction de polymérisation présentée ci-dessous.



C.4.1. S'agit-il d'une réaction de polycondensation ou de polyaddition ? Justifier.

C.4.2. Expliquer pourquoi ce biopolymère se décompose relativement facilement en présence d'eau.

D. Du lait à l'acide polylactique

Naturellement, le lactose présent dans le lait subit une fermentation conduisant à l'accumulation d'acide lactique noté HA par la suite. Dans le cadre d'une séance de travaux pratiques, on propose à des étudiants de doser l'acide lactique présent dans un échantillon de lait, puis de synthétiser l'acide polylactique (PLA).

D.1. On dose l'acide lactique, considéré comme le seul acide présent dans le lait étudié, par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_B = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On prélève un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de lait que l'on place dans un bécher et on suit l'évolution du pH en fonction du volume V_B de soude versé.

- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange.

D.2. On donne ci-dessous les valeurs de pK_A des différents couples envisagés. Exprimer puis calculer la constante de réaction K correspondante. Conclure quant à l'utilisation de la réaction pour le dosage.

Couples acide / base	HA (aq) / A ⁻ (aq)	H ₂ O(l) / HO ⁻ (aq)	H ₃ O ⁺ (aq) / H ₂ O (l)
pK _A (à 25°C)	pK _{A1} = 3,9	pK _{A2} = 14,0	pK _{A3} = 0,0

D.3. On obtient les valeurs données dans le tableau suivant :

V _B (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	11	11,5	12	12,5	13	14	16
pH	2,9	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	4,9	6,3	8,0	10,7	11,0	11,3	11,5

D.3.1. En utilisant un diagramme de prédominance, déterminer quelle est, entre HA(aq) et A⁻(aq) l'espèce chimique prédominante au début du dosage.

D.3.2. Pour quel volume de soude versé, HA(aq) et A⁻(aq) sont-elles présentes en quantités égales ?

D.3.3. Le tracé du graphique représentant le pH en fonction du volume de soude versé montre que l'équivalence est atteinte pour un volume de soude $V_B = 12,0 \text{ mL}$. En déduire la quantité de matière d'acide lactique présente dans le volume V_A de lait.

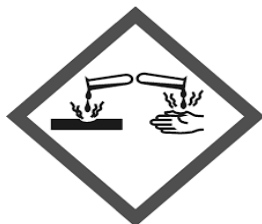
D.3.4. On considère qu'un lait frais a une concentration en acide lactique inférieure à $1,8 \text{ g.L}^{-1}$. Quelle est la masse d'acide lactique présente dans un litre de lait correspondant à l'échantillon dosé ? Conclure.

Donnée: $M(\text{HA}) = 90 \text{ g.mol}^{-1}$ (masse molaire moléculaire de l'acide lactique).

D.4. En laboratoire, la synthèse de l'acide polylactique PLA peut être réalisée à partir d'acide lactique pur en le chauffant en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique à 110°C pendant une trentaine de minutes. En refroidissant, le polymère transparent se forme.

D.4.1. Sur l'étiquette d'un flacon d'acide sulfurique, figure le pictogramme ci-dessous. Donner sa signification. Quelles précautions faut-il prendre pour le manipuler ?

D.4.2. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?



FIN DE L'ÉPREUVE